

Attorney Docket No. 1293.1931

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of:

Saburo Yokota et al.

Application No.: New

Group Art Unit: New

Filed: October 8, 2003

Examiner: New

For: Electrophotographic Photoreceptor For Wet Development

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIOR FOREIGN
APPLICATION IN ACCORDANCE
WITH THE REQUIREMENTS OF 37 C.F.R. § 1.55**

Commissioner for Patents
PO Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

In accordance with the provisions of 37 C.F.R. § 1.55, the applicant(s) submit(s) herewith a certified copy of the following foreign application:

Korean Patent Application No(s). 2002-61492

Filed: October 9, 2002

It is respectfully requested that the applicant(s) be given the benefit of the foreign filing date(s) as evidenced by the certified papers attached hereto, in accordance with the requirements of 35 U.S.C. § 119.

Respectfully submitted,

STAAS & HALSEY LLP

WAAS & HALSEY LLP

Date: October 8, 2003

By:

1201 New York Ave, N.W., Suite 700
Washington, D.C. 20005
Telephone: (202) 434-1500
Facsimile: (202) 434-1501
MDS/DXR:cmt

**KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE**

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

Application Number: **Patent Application No. 10-2002-61492**

Date of Application: **09 October 2002**

Applicant(s): **Samsung Electronics Co., Ltd.**

24 June 2003

COMMISSIONER

[Document Name] Patent Application
 [Application Type] Patent
 [Receiver] Commissioner
 [Reference No] 0001
 [Filing Date] 2002.10.09.
 [IPC No.] G03G
 [Title] Electrophotographic photoreceptor for wet development
 [Applicant]
 Name: Samsung Electronics Co., Ltd.
 Applicant code: 1-1998-104271-3

[Attorney]
 Name: Young-pil Lee
 Attorney's code: 9-1998-000334-6
 General Power of Attorney Registration No. 1999-009556-9

[Attorney]
 Name: Hae-young Lee
 Attorney's code: 9-1999-000227-4
 General Power of Attorney Registration No. 2000-002816-9

[Inventor]
 Name: Saburo YOKOTA
 Address: 554-1202 Jinheung Apt., 963-2 Youngtong-dong, Paldal-gu,
 Suwon-si, Gyeonggi-do
 Nationality: JP

[Inventor]
 Name: Hwan-koo LEE
 I.D. No. 670923-1056925
 Zip Code 440-040
 Address: 147-2 Shinpoong-dong, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do
 Nationality: KR

[Inventor]
 Name: Kyung-yol YON
 I.D. No. 630324-1042129
 Zip Code 463-050
 Address: 207-501 Hyojachon Donga Apt., 291 Seohyun-dong,
 Bundang-gu, Seongnam-si, Gyeonggi-do
 Nationality: KR

[Request for Examination] Requested

[Application Order] We respectively submit an application according to Art. 42 of the Patent Law and request an examination according to Art. 60 of the Patent Law, as above.

Attorney	Young-pil Lee-
Attorney	Hae-young

[Fee]

Basic page:	20 sheet(s)	29,000 won
Additional page:	9 sheet(s)	9,000 won

Priority claiming fee:	0 Case(s)	0 won
Examination fee:	8 Claim(s)	365,000 won
Total:		403,000 won

[Enclosures]

1. Abstract and Specification (and Drawings)	1 copy each
---	-------------

대한민국특허청
KOREAN INTELLECTUAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2002-0061492
Application Number

출원년월일 : 2002년 10월 09일
Date of Application OCT 09, 2002

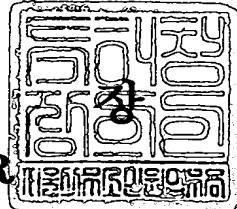
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003년 06월 24일

특허청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2002.10.09
【국제특허분류】	G03G
【발명의 명칭】	습식현상용 전자사진 감광체
【발명의 영문명칭】	Electrophotographic photoreceptor for wet development
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	1999-009556-9
【대리인】	
【성명】	이해영
【대리인코드】	9-1999-000227-4
【포괄위임등록번호】	2000-002816-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	요코다 사부로
【성명의 영문표기】	YOKOTA, Saburo
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 963-2 진흥아파트 554-1202
【국적】	JP
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이환구
【성명의 영문표기】	LEE, Hwan Koo
【주민등록번호】	670923-1056925
【우편번호】	440-040
【주소】	경기도 수원시 장안구 신풍동 147-2
【국적】	KR

【발명자】

【성명의 국문표기】

연경열

【성명의 영문표기】

YON, Kyung Yol

【주민등록번호】

630324-1042129

【우편번호】

463-050

【주소】

경기도 성남시 분당구 서현동 291 효자촌 동아아파트 207
동 501호

【국적】

KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정
에 의한 출원심사 를 청구합니다. 대리인

이영필 (인) 대리인

이해영 (인)

【수수료】

【기본출원료】

20 면 29,000 원

【가산출원료】

9 면 9,000 원

【우선권주장료】

0 건 0 원

【심사청구료】

8 항 365,000 원

【합계】

403,000 원

【첨부서류】

1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

도전성 지지체; 및 상기 도전성 지지체 상에 형성된 유기감광층을 포함하고, 상기 유기광감층의 표면층이 적어도, 고분자 화합물로 이루어진 결착수지와 저분자 화합물로 이루어진 전하 수송 물질을 함유하고, 상기 표면층의 산소 가스 투과계수가 $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3$ (STP) $\cdot \text{cm/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 이하인 습식현상용 전자사진 감광체를 제공한다. 이와 같은 본 발명에 따른 습식현상용 전자사진 감광체는 습식현상법에 사용되는 액체 현상제에 대한 내구성이 우수하고, 양호한 화상특성을 실현할 수 있다.

【명세서】**【발명의 명칭】**

습식현상용 전자사진 감광체{Electrophotographic photoreceptor for wet development}

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<1> 본 발명은 습식현상용 전자사진 감광체에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 액체현상제에 대한 내구성이 우수하고, 양호한 화상특성을 실현할 수 있는 습식현상용 전자사진 감광체에 관한 것이다.

<2> 전자사진방식에 있어서, 액체현상제를 이용하는 소위, 습식현상법은 미국특허 제2,907,674호, 제3,337,340호 등에 개시되어 있는 것과 같이 오래 전부터 알려져 있는 기술이지만, 현상제의 주성분인 파라핀계 용매에 대한 취기(臭氣), 방화대책 등이 필요하기 때문에 널리 보급되지 못하고, 분체현상체를 사용하는 일반적인 건식현상법이 전자사진 방식의 대표로서 인식되어 왔다. 그러나, 습식현상법은 토너의 입경을 서브미크론의 크기로 하는 것이 가능하므로, 고해상도의 화상을 얻을 수 있다는 잇점이 있어 최근 재평가를 받고 있다. 그런데, 여기에 사용되는 전자사진감광체는 종래는 아모페스 셀레늄과 같은 무기감광체였기 때문에, 특히 문제가 되는 일이 없었다. 그러나, 최근 주류를 이루는 유기감광체를 적용하기에 이르러 커다란 문제가 생겼다. 통상, 유기 감광체는 표면층으로서 폴리카보네이트계 수지, 아크릴계 수지 등과 같은 결착수지와 저분자 화합

물인 전하 수송 물질의 고용체로 이루어진 전하 수송 층을 갖고 있다. 이들의 수지는 다소의 정도의 차이는 있지만 지방족 탄화수소계 용매에 대한 침투성을 갖고, 또한 전하 수송 물질도 일반적으로 상기 용매에 대한 용해성을 갖고 있다. 한편, 액체현상제는 지방족 탄화수소계 용매중에 착색제 미립자를 분산시킨 구성으로 되어 있는 것이 일반적이기 때문에, 유기감광체를 이것과 접촉시켜 사용하면 수지나 감광체 성분이 용매의 침식을 받아서, 크랙을 발생시키거나 감도 저하를 일으키거나, 용출된 감광체 성분이 현상제를 오염시키거나 하는 문제가 분명해졌다. 따라서, 액체현상제에 대한 내구성이 뛰어난 유기감광체의 개발이 진행되고 있다. 이러한 구체적 방법으로서는 다음의 3가지 방식이 대표적이다.

- <3> (1) 전하 수송 물질을 중합시켜서, 용출이 일어나지 않도록 한다.
- <4> (2) 내현상제특성이 뛰어난 표면 보호층을 마련하여, 용매가 감광층내로 침투하는 것을 방지한다.
- <5> (3) 수지의 내현상제특성을 높여서, 용매가 감광층내로 침투하는 것을 방지한다.
- <6> 여기서, (1)에 해당하는 선행기술로서는, 예를 들면 미국특허 제5,030,532호가 있지만, 내용제성이 뛰어난 고분자형의 전하 수송 물질은 그 종류가 한정되어 있고, 범용 수지가 사용될 수 없어서 재료 비용이 대단히 높아지는 결점이 있다.
- <7> 또한, (2)에 해당하는 선행기술로서는, 예를 들면 미국특허 제5,368,967호가 있지만, 그 제조 공정이 복잡해지고, 감광체 특성을 열화시키지 않기 위해서는 표면보호층을 얇게 해야 하기 때문에, 내구성이 뒤떨어지는 결점이 있다.



<8> (3)에 해당하는 선행기술로서는, 예를 들면 미국특허 제5,545,499호가 있지만, 결착수지 단독으로 감광체의 내용제성을 완전하게 확보하는 것이 어렵고, 아직 실용화된 것이 없다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<9> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 습식현상법에 사용되는 액체현상제에 대한 내구성이 우수하고, 양호한 화상특성을 실현할 수 있는 습식현상용 전자사진 감광체를 제공하는데 있다.

<10> 본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 본 발명의 전자사진 감광체를 구비한 전자사진장치를 제공하는데 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<11> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은,

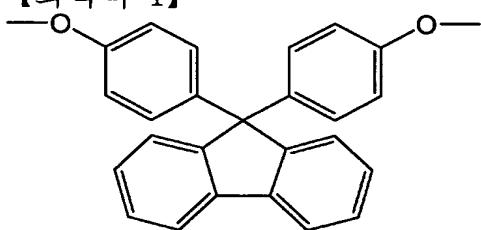
<12> 도전성 지지체: 및

<13> 상기 도전성 지지체 상에 형성된 유기감광층을 포함하고,

<14> 상기 유기감광층의 표면층이 적어도, 고분자 화합물로 이루어진 결착수지와 저분자 화합물로 이루어진 전하 수송 물질을 함유하고, 상기 표면층의 산소 가스 투과계수가 $5 \times 10^{-13} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 이하인 습식현상용 전자사진 감광체를 제공한다.

<15> 상기 결착수지는 하기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 단위를 주쇄중에 갖는 고분자 화합물로 이루어진 것이 바람직하다.

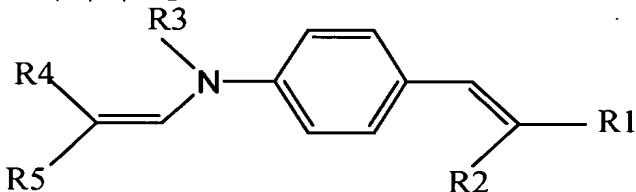
<16> 【화학식 1】



<17> 여기서, 상기 벤젠링상의 수소원자는 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환될 수 있다.

<18> 상기 전하 수송 물질은 하기 화학식 2로 표시되는 정공 수송 물질을 함유하는 것이 바람직하다.

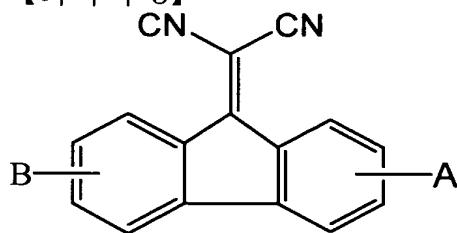
<19> 【화학식 2】



<20> 여기서, R1 내지 R5는 각각 독립하여, 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 혹은 미 치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 혹은 미치환된 아릴기, 탄소수 1 내지 30의 치 환 혹은 미치환된 알콕시기, 탄소수 8 내지 30의 치환 혹은 미치환된 스티릴기 중의 어느 하나를 나타내고, 또한 상기 벤젠링상의 수소원자는 임의의 치환기로 치환되어 있을 수 있다.

<21> 상기 전하 수송 물질은 하기 화학식 3로 표시되는 전자 수송 물질을 함유하는 것이 바람직하다.

<22> 【화학식 3】

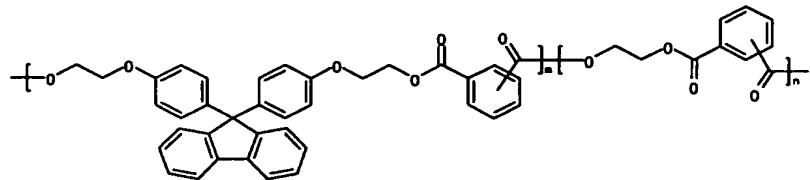


<23> 여기서, A 및 B는 각각 독립하여, 수소원자, 할로겐 원자, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알콕시카보닐기, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알킬아미노카보닐기 중의 어느 하나를 나타내고, 또한 상기 벤젠링상의 수소원자는 할로겐 원자로 치환되어 있을 수 있다.

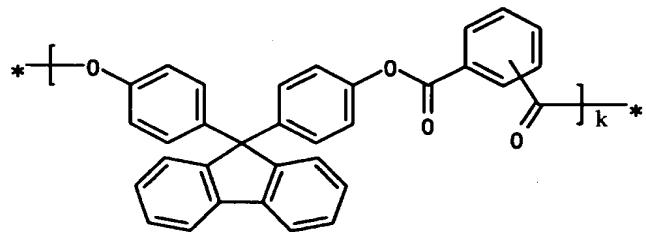
<24> 상기 표면층에서의 결착수지의 비율은 60 ~ 90중량%인 것이 바람직하다.

<25> 상기 고분자 화합물은 하기의 화학식 4, 5, 6 또는 7로 표시되는 폴리에스테르 수지인 것이 바람직하다.

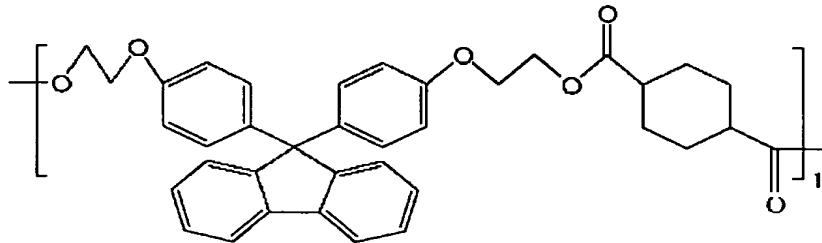
<26> 【화학식 4】



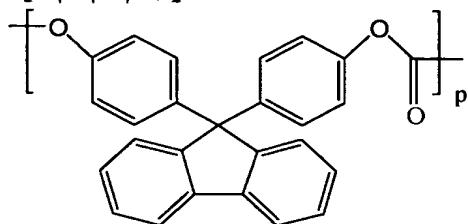
<27> 【화학식 5】



<28> 【화학식 6】



<29> 【화학식 7】



<30> 단, 상기 화학식 3 내지 6에서, k, l, m, n 및 p는 각각 독립적으로 10 내지 1000의 정수이다.

<31> 상기 도전성 지지체와 감광층의 사이에 감광층의 결착성을 향상시키거나 또는 상기 도전성 지지체로부터의 전하주입을 방지하기 위한 중간층을 더 포함할 수 있다.

<32> 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여 본 발명은 청구항 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 전자사진 감광체를 구비한 전자사진장치를 제공한다.

<33> 본 발명의 습식현상용 전자사진 감광체는 습식현상법에 사용되는 액체현상제에 대한 내구성이 우수하고, 양호한 화상특성을 실현할 수 있다.

<34> 이하, 본 발명의 바람직한 실시태양에 따른 습식현상용 전자사진 감광체 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다.

<35> 본 발명자들은 습식현상법에 있어서 유기감광체의 열화 메커니즘을 예의검토한 결과, 감광체의 열화현상에 있어서, 표면층의 특정 가스에 대한 투과특성이 중요한 인자로

서 작용하는 것, 및 이를 제어함으로써 양호한 내현상제특성의 감광체가 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명에 이르게 된 것이다.

<36> 즉, 결착수지 자체가 액체현상제에 대하여 실질적으로 용해성이 없기 때문에, 감광층이 액체현상제와 접촉하는 경우에 생기는 크랙이나 전하 수송제의 용출현상은 주로 결착수지를 구성하는 고분자 화합물의 분자쇄 사이의 공간을 액체현상제의 주성분인 지방족 탄화수소가 분자상태에서 투과하여, 분자쇄 사이의 결합을 약하게 하거나, 지방족 탄화수소에 용해성이 있는 전하 수송제에 흡착하거나 하는 것에 의하여 생기는 것이 분명하다는 결론에 본 발명자들은 도달하였다. 그리고, 본 발명자들은 이러한 지방족 탄화수소 용제의 투과현상은 산소가스 투과성과의 상관관계가 인정되며, 상기 산소가스 투과계수가 $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 이하의 표면층을 이용하면 상기 지방족 탄화수소 용매의 투과현상을 효과적으로 방지할 수 있다는 것을 발견하고 본 발명에 이르게 되었다.

<37> 본 발명에서 투과계수는 아래의 수학식 1로 정의되는 고유값이다.

<38> [수학식 1]

<39> 투과계수 = [투과유속 \times 막두께] \div 압력차

<40> 상기 투과계수는 ASTM-D1432-82, ASTM-D3985-95 등에서 정의된 표준측정법을 이용하여 측정할 수 있는데, MOCON사에 의하여 제작된 것으로서 상품명 "OX-TRAN"으로 입수 가능한 장치 등을 이용하면 용이하게 측정할 수 있다.

<41> 본 발명의 습식현상용 전자샤진 감광체에서 표면층은 산소가스에 대한 투과계수가 $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 이하로 할 필요가 있다. 또한, 상기 표면층의 산소가

스에 대한 투과계수의 하한값은 작을수록 좋고 굳이 한정할 필요가 없다. 여기서, cm³(STP)는 0℃, 1기압의 표준상태에서의 가스체적을 나타내는 단위이다. 이와 같은 표면층은 산소투과계수가 작은 결착수지를 상용성이 양호한 전하 수송 물질과 혼합하여 균질한 도막을 형성함으로써 얻을 수 있다. 또한, 감광층의 조성비나 형성조건, 용매의 종류, 후처리 등에 의해서도 투과계수는 변동하므로, 이들 조건을 충분히 검토하여, 본 발명이 규정하는 범위내로 설정하는 것이 필요하다.

<42> 계속해서, 본 발명의 바람직한 실시태양에 따른 습식현상용 전자사진 감광체에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

<43> 전자사진 감광체는 도전성 지지체상에 감광층을 도포한 것이 사용된다. 도전성 지지체로서는 금속, 플라스틱 등으로 이루어진 드럼 또는 벨트 형상을 갖는 것을 사용한다.

<44> 상기 감광층은 전하 발생층과 전하 수송층을 적층한 적층형이어도, 단일층에 전하 발생과 전하 수송의 양기능을 모두 갖게 한 단층형이어도 무방하다.

<45> 상기 감광층에 사용되는 전하 발생 물질로서는, 예를 들면 프탈로시아닌계 안료, 아조계 안료, 쿠논계 안료, 페릴렌계 안료, 인디고계 안료, 비스벤조이미다졸계 안료, 쿠나크리돈계 안료, 아졸레늄계 염료, 스쿠아륨계 염료, 피릴륨계 염료, 트리아릴메탄계 염료, 시아닌계 염료 등의 유기 재료; 및 무정형 실리콘, 무정형 셀레늄, 삼방정 셀레늄, 텔루륨, 셀레늄-텔루륨 합금, 황화카드뮴, 황화안티몬, 황화아연 등의 무기 재료를 예로 들 수 있다. 사용할 수 있는 전하 발생 물질은 본 명세서에 열거한 것에 한정되는 것은 아니며, 또한 이들을 단독으로 사용하는 것도 가능하지만, 2종류 이상의 전하 발생 물질을 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

<46> 적층형 감광체의 경우는, 상기 전하 발생 물질을 결착수지와 함께 용매에 분산시켜 도포하거나, 진공 증착, 스퍼터링, CVD법 등의 수단으로 성막하여 전하발생층을 형성한다. 전하발생층의 두께는 통상 $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ 의 범위내로 설정한다.

<47> 단층형 감광체의 경우는, 상기 전하 발생 물질을 결착수지, 전하 수송 물질 등과 함께 용매에 분산시켜 도포하는 것에 의하여 감광층이 얻어진다.

<48> 도포법에서 사용되는 용매로서는, 예를 들면 알콜류, 케톤류, 아미드류, 에테르류, 에스테르류, 술폰류, 방향족류, 지방족 할로겐화 탄화수소류 등의 유기용매를 들 수 있다. 상기 알콜류의 구체적인 예로는 메탄올, 에탄올, 부탄올, 이소프로필알콜 등이 있고, 상기 케톤류의 구체적인 예로는 아세톤, 메틸에틸케톤, 사이클로헥사논 등이 있고, 상기 아미드류의 구체적인 예로는 N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세토아미드가 있고, 상기 에스테르류의 구체적인 예로는 에틸 아세테이트, 메틸아세테이트, 등이 있고, 상기 술폰류의 구체적인 예로는 디메틸설폐사이드, 설포란(sulforan)가 있고, 상기 방향족류의 구체적인 예로는 벤젠, 툴루엔, 자일렌, 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠이 있고, 상기 지방족 할로겐화 탄화수소류의 구체적인 예로는 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 테트라클로로카본, 트리클로로에탄이 있다. 이러한 용매의 함량은 감광층 형성용 조성물의 고형분 1 중량부를 기준으로 하여 2 내지 100 중량부를 사용하는 것이 바람직하다.

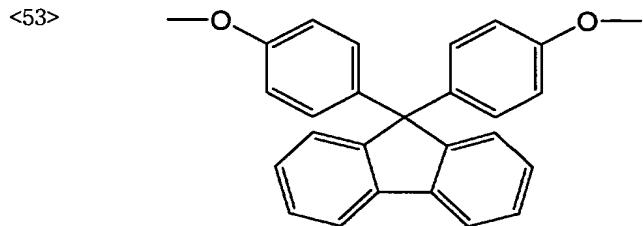
<49> 일반적으로, 액체현상제에 대한 내구성은 표면층의 결착수지의 비율이 클수록 양호하게 되는데, 결착수지의 표면층중에서의 비율은 50중량% ~ 100중량%일 수 있는데, 60중량% ~ 90중량%인 것이 바람직하다. 결착수지의 비율이 60중량% 미만이면 결착력이 불충

분하여 내현상제성이 저하되고, 90중량%를 초과하면 감도가 저하되고 잔류 전위가 상승되는 등의 문제점이 발생할 염려가 있다.

<50> 감광층 중의 전하 발생 물질의 비율은 0.1 내지 20중량%의 범위 내인 것이 바람직하다. 전하 발생 물질의 비율이 지나치게 작으면, 감광층의 흡광도가 저하되고, 조사광 에너지의 손실이 증대하므로 감도가 저하되어 바람직하지 않다. 전하 발생 물질의 비율이 지나치게 크면 암전도(暗傳導)가 증가하여 대전성이 저하된다.

<51> 본 발명의 전자사진 감광체의 표면층에 적당한, 산소가스 투과계수가 작은 결착수지로서는, 하기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 구조단위를 주쇄중에 갖는 고분자 화합물을 들 수 있다.

<52> [화학식 1]



<54> 여기서, 상기 벤젠링상의 수소원자는 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환될 수 있다. 상기 알킬기로서는 탄소수 1 내지 7의 알킬기인 것이 바람직하다.

<55> 화학식 1로 표시되는 고분자 화합물의 구체적 예로서는 이하와 같은 고분자 화합물을 들 수 있다.

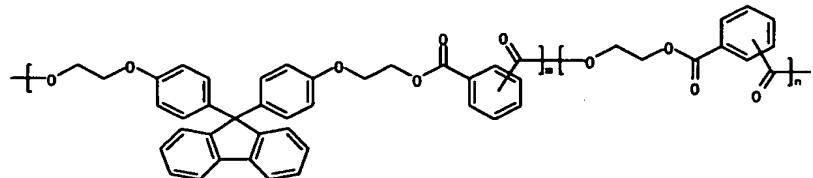
<56> [화학식 4]



1020020061492

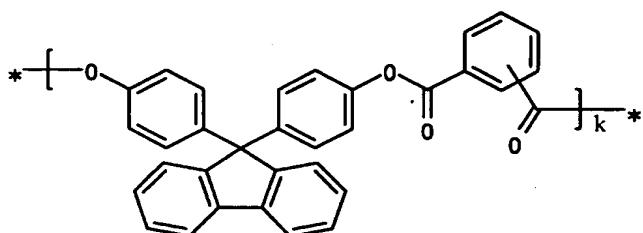
출력 일자: 2003/6/25

<57>



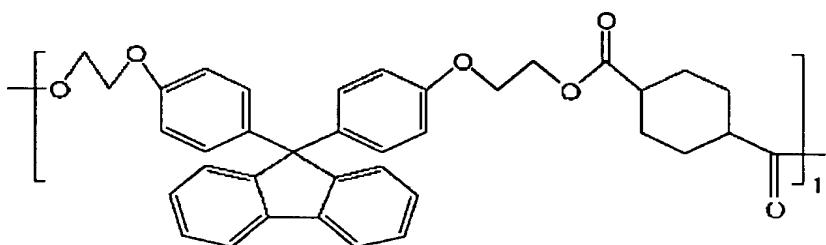
<58> [화학식 5]

<59>



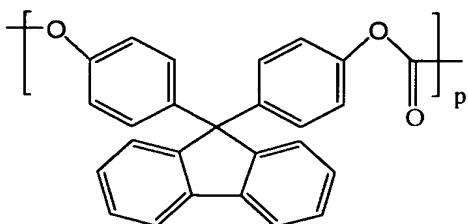
<60> [화학식 6]

<61>



<62> [화학식 7]

<63>



<64> 상기 화학식 4 내지 7에서, k, l, m, n 및 p는 각각 독립적으로 10 내지 1000인 것
이 바람직하다. 본 발명에서 바람직하게 사용될 수 있는 결착수지는 위에서 예시한 것에
한정되지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 효과를 손상하지 않는 범위내에서 상기 화학식

1로 표시되는 수지를 다른 통상적인 결합용 수지와 혼합해서 사용할 수도 있다. 상기 통상적인 결합용 수지의 구체적인 예로는, 폴리카보네이트 수지(예: 비스페놀-A 타입 폴리카보네이트(예; Teijin Chemical사제, [PANLITE]), 비스페놀-Z 타입 폴리카보네이트(예; Mitsubishi Gas Chemical사제, [IUPILON Z-200])), 통상적인 폴리에스테르 수지(예; 일본 도요 방적사제, [Vylon-200])), 폴리스티렌 수지(예; Dow Chemical사제, [STYROL]), 메타아크릴계 수지(예; Mitsubishi Rayon사제, [DIANAL]), 아크릴 수지, 폴리염화비닐, 폴리염화비닐리덴, 폴리스티렌, 폴리비닐아세테이트, 실리콘 수지, 실리콘-알키드 수지, 스티렌-알키드 수지, 폴리-N-비닐카바졸, 페녹시수지, 에폭시 수지, 페놀수지, 포리비닐부틸알 수지, 폴리비닐아세탈 수지, 폴리비닐포르말, 폴리슬론, 포리비닐알콜, 에틸셀룰로오스, 폴리아미드, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리우레탄 등의 수지중에서 가스 배리어 특성이 양호한 재료를 선택하여 사용할 수 있다. 이들 고분자 중합체는 단독으로도 사용할 수 있고, 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

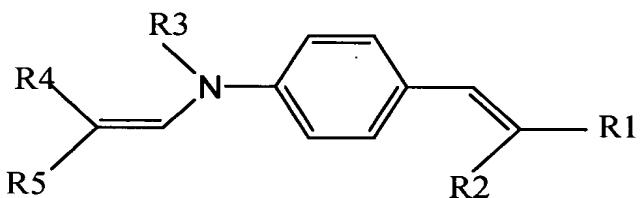
<65> 상기 화학식 4 내지 7의 결착수지와 같이 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 반복단위를 갖는 결착 수지는 감광체에 사용되는 결합제의 총중량을 기준으로 하여 60 내지 90중량%인 것이 바람직하다. 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 반복단위를 갖는 결착수지의 함량이 60 중량% 미만이면 결착력이 불충분하여 액체 현상제에 대한 내구성이 저하되고, 90중량%를 초과하면 감도가 저하되고 잔류 전위가 상승될 염려가 있다.

<66> 본 발명에 따른 습식현상용 전자사진 감광체에서, 전하 수송 물질로서는 정공 수송 물질 및 전자 수송 물질의 어느 것이라도 사용될 수 있으나, 결착수지와의 상용성이 양호하고, 피막화할 때 결착수지의 산소 가스 투과성을 가능한 한 낮게 할 수 있는 재료가 바람직하다.

<67> 상기 감광층에 사용가능한 정공 수송 물질로서는, 예를 들면 피렌계, 카바졸계, 히드라존계, 옥사졸계, 옥사디아졸계, 피라졸린계, 아릴아민계, 아릴메탄계, 벤지딘계, 티아졸계, 스티릴계 등의 함질소 환상 화합물이나 축합다환식 화합물 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 또는, 이들의 치환기를 주쇄 혹은 측쇄에 갖는 고분자 화합물이나 폴리실란계 화합물을 사용하는 것도 가능하다. 특히, 본 발명의 전자사진 감광체에 바람직하게 사용될 수 있는 정공 수송 물질의 예로서는 하기의 화학식 2로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

<68> [화학식 2]

<69>

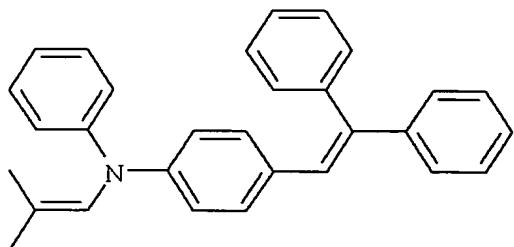


<70> 여기서, R1 내지 R5는 각각 독립하여, 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 혹은 미치환된 아릴기, 탄소수 1 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알콕시기, 탄소수 8 내지 30의 치환 혹은 미치환된 스티릴기 중의 어느 하나를 나타내고, 또한 상기 벤젠링상의 수소원자는 임의의 치환기로 치환되어 있을 수 있다. 상기 알킬기로서는 탄소수 1 내지 14의 치환 혹은 미치환된 알킬기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 내지 7의 치환 혹은 미치환된 알킬기인 것이 더욱 바람직하다. 상기 아릴기로서는 탄소수 6 내지 21의 치환 혹은 미치환된 아릴기인 것이 바람직하고, 탄소수 6 내지 15의 치환 혹은 미치환된 아릴기인 것이 더욱 바람직하다. 상기 알콕시기로서는 탄소수 1 내지 14의 치환 혹은 미치환된 알콕시기인 것이 바람직하고, 탄소수 1 내지 7의 치환 혹은 미치환된 알콕시기인 것이 더욱 바람직하다. 상기 스티릴기로서는 탄소

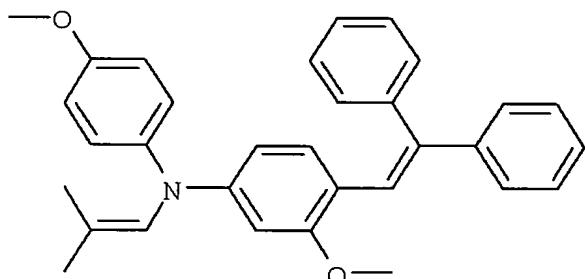
수 8 내지 21의 치환 혹은 미치환된 스티릴기인 것이 바람직하고, 탄소수 8 내지 14의 치환 혹은 미치환된 스티릴기인 것이 더욱 바람직하다.

<71> 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 구체예로서는 다음과 같은 화합물을 들 수 있다.

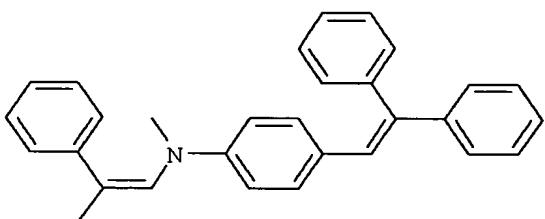
<72> 【화학식 8】



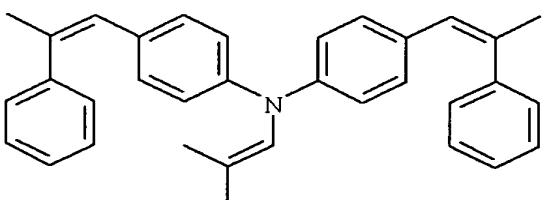
<73> 【화학식 9】



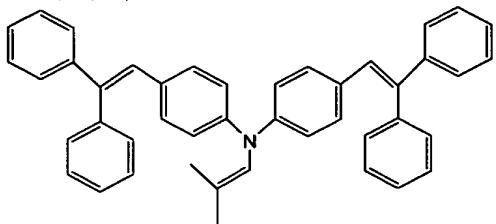
<74> 【화학식 10】



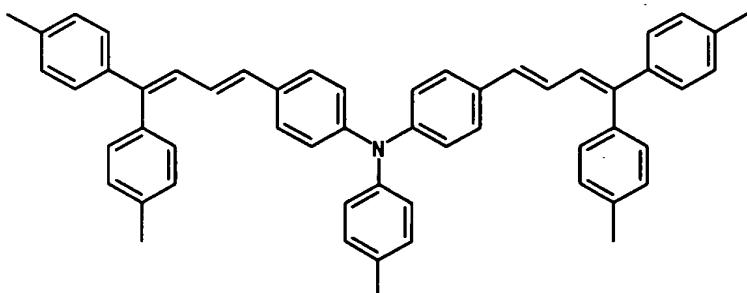
<75> 【화학식 11】



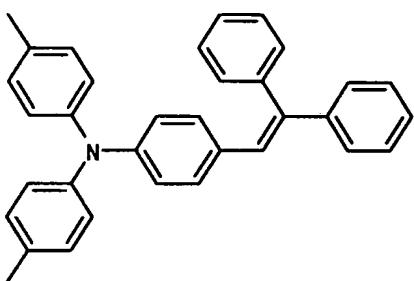
<76> 【화학식 12】



<77> 【화학식 13】



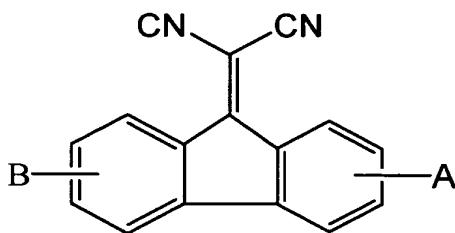
<78> 【화학식 14】



<79> 본 발명의 습식현상용 전자사진 감광체에 사용되는 전자 수송 물질로서는, 예를 들면 벤조퀴논계, 시아노에틸렌계, 시아노퀴노디메탄계, 플루오레논계(fluorenones), 크산톤계, 페난트라퀴논계, 무수프탈산계, 티오피란계, 디페노퀴논계 등의 전자 흡인성 재료 또는 그 혼합물을 들 수 있다. 그러나 이들에 한정되는 것은 아니며, 이들의 치환기를 주쇄 혹은 측쇄에 갖는 전자 수송성의 고분자 화합물이나 전자 수송성을 갖는 안료 등이 어도 무방하다. 특히, 본 발명의 습식현상용 전자사진 감광체에 바람직하게 사용될 수 있는 전자 수송 물질의 예로서는, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

<80> [화학식 3]

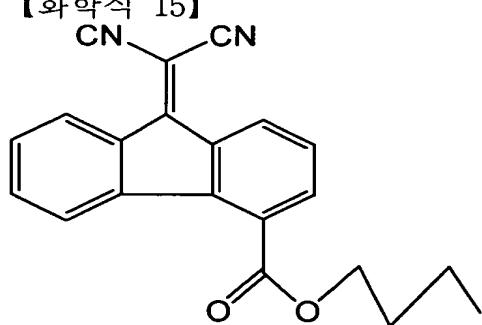
<81>



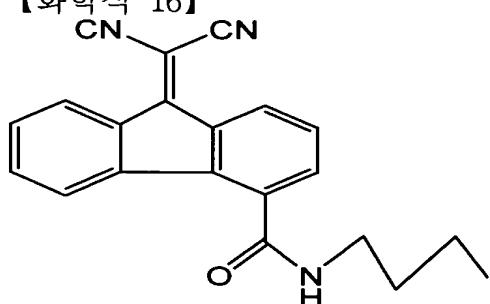
<82> 여기서, A 및 B는 각각 독립하여, 수소원자, 할로겐 원자, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알콕시카보닐기, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알킬아미노카보닐기 중의 어느 하나를 나타내고, 또한 상기 벤젠링상의 수소원자는 할로겐 원자로 치환되어 있을 수 있다. 상기 알콕시카보닐기로서는 탄소수 2 내지 14의 치환 혹은 미치환된 알콕시카보닐기인 것이 바람직하고, 탄소수 2 내지 7의 치환 혹은 미치환된 알콕시카보닐기인 것이 더욱 바람직하다. 상기 알킬아미노카보닐기는 탄소수 2 내지 14의 치환 혹은 미치환된 알킬아미노카보닐기인 것이 바람직하고, 탄소수 2 내지 7의 치환 혹은 미치환된 알킬아미노카보닐기인 것이 더욱 바람직하다.

<83> 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 구체적인 예로서는 다음과 같은 것을 들 수 있다.

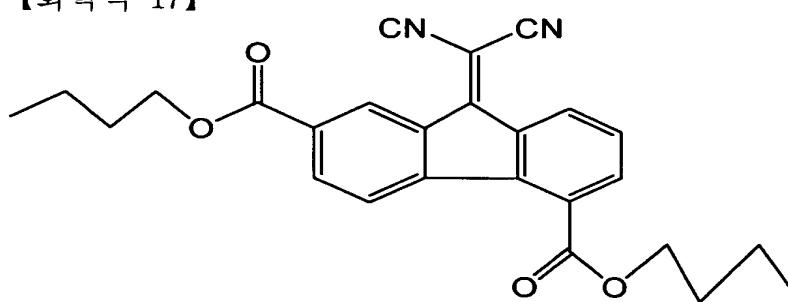
<84> 【화학식 15】



<85> 【화학식 16】



<86> 【화학식 17】



<87> 본 발명에 따른 습식현상용 전자사진 감광체에 사용될 수 있는 전하 수송 물질은 여기서 예시된 것에 한정되지 않고, 단독 혹은 2종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 정공 수송 물질과 전자 수송 물질을 혼합하여 사용하는 경우에는, 정공 수송 물질과 전자 수송 물질의 비율은 중량비로 9:1 내지 1:3의 범위가 바람직하다. 상기 중량비를 벗어나는 경우에는 감광체로서 실질적인 성능을 발휘하기에 충분한 감광층의 전자 또는 홀 유동성을 얻기가 곤란하므로 바람직하지 않다.

<88> 본 발명에 따른 습식현상용 전자사진 감광체의 감광층에서, 상기 정공 수송 물질과 전자 수송 물질을 합한 전하 수송 물질의 비율은 감광층의 총중량에 대하여 10 내지 50 중량%의 범위가 바람직하다. 10중량% 미만인 경우에는 전하 수송 능력이 불충분해지므로 감도가 부족하고, 잔류 전위가 커지는 경향이 있어서 바람직하지 않다. 50중량%를 초과하는 경우에는 감광층 중의 수지 함유량이 작아지므로 감광층의 배리어 특성이 저하되어

내액체현상제 특성이 저하할 뿐만 아니라 기계적 강도도 저하되는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

<89> 적층형 감광체의 경우, 상기 전하 수송 물질을 결착수지와 함께 용매에 용해한 도료를, 상기 전하발생층상에 도포하여 전하 수송층을 형성하는 것이 일반적이다.

<90> 단층형 감광체의 경우, 상기 전하 수송 물질이 전하 발생 물질, 결착수지와 함께 분산된 감광층을 이용하기 때문에, 전하발생이 감광층 내부에서 생기는 특징이 있다. 그러므로, 감광층은 정공과 전자의 양자를 다 수송할 수 있는 것이 바람직하고, 이 때문에 전하 수송 물질은 정공 수송 물질과 전자 수송 물질을 병용하여 사용하는 것이 바람직하다.

<91> 감광층의 두께는 적층형, 단층형에 관계없이, 통상 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 의 범위내에서 설정될 수 있다. 또한, 도전성 지지체와 감광층의 사이에는 결착성 향상 혹은 지지체로부터의 전하주입을 방지할 목적으로 중간층을 설치할 수도 있다. 이러한 중간층으로서는 알루미늄의 양극산화층; 산화티타늄, 산화주석 등의 금속산화물 분말의 수지 분산층; 폴리비닐알콜, 카제인, 에틸셀룰로오스, 젤라틴, 폐놀 수지, 폴리아미드 등의 수지층을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

<92> 또한, 결착수지와 함께 가소제, 레벨링제, 분산안정제, 산화방지제, 광열화방지제 등의 첨가제를 사용할 수 있다. 산화방지제로서는, 예를 들면 폐놀계, 황계, 인계, 아민계 화합물 등의 산화방지제를 들 수 있다. 광열화방지제로서, 예를 들면 벤조트리아졸계 화합물, 벤조페논계 화합물, 헌더드 아민계 화합물 등을 들 수 있다.

<93> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 보다 구체적으로 상세히 설명한다. 하기의 실시예는 단지 예시적인 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 의하여 한정되지 않는 것은 물론이다.

<94> 실시예 1

<95> 감마형 티타닐옥시 프탈로시아닌(γ -TiOPc) 3중량부, 화학식 4로 표시되는 폴리에스테르 수지(카네보사제, 0-PET)($m/n=7/3$, $M_w=50000$) 2중량부를 클로로포름 45중량부와 혼합하고, 샌드밀에서 1시간, 분쇄하여 분산액을 얻었다.

<96> 이어서, 화학식 8로 표시되는 정공 수송 물질 20중량부, 화학식 15로 표시되는 전자 수송 물질 15중량부, 및 화학식 4로 표시되는 폴리에스테르 수지(카네보사제, 0-PET)($m/n=7/3$, $M_w=40000$) 65중량부를 클로로포름 300중량부에 용해시켜 용액을 얻었다.

<97> 상기 분산액과 용액을 1 : 8의 중량비율로 혼합하고, 호모믹서에서 균일하게 될 때 까지 분산시켜 감광층 도포액을 얻었다. 이 도포액을 직경 30mm의 알루미늄제 드럼 상에 링코팅법으로 도포 후, 약 100°C에서 1시간 정도 건조하여 두께 20 μ m의 단층형 전자 사진 감광체를 얻었다.

<98> 또한, 동일한 도포액을 이용하여 직경 60mm의 테프론제 드럼 상에 동일조건에서 도포 후, 건조한 감광층을 박리하여 산소 가스 투과율 측정용 시료를 작성하였다. MOCON사에 의하여 제작된 상품명 "OX-TRAN"의 투과계수 측정기를 이용하여 측정한 결과, 이 감광층의 산소 가스 투과율은 $3.6 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 이었다.

<99> 비교예 1

<100> 화학식 4로 표시되는 폴리에스테르 수지 대신에, 비스페놀 A형 폴리카보네이트 수지(데이진화성사제, "PANLITE C-1400")를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 하여 두께 $20\mu\text{m}$ 의 단층형 전자사진 감광체를 얻었다.

<101> 상기 "OX-TRAN"의 투과계수 측정기를 이용하여 측정한 결과, 이 감광층의 산소 가스 투과율은 $1.3 \times 10^{-11} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 이었다.

<102> 실시예 2

<103> 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 알루미늄제 드럼상에 감마형 티타닐옥시 프탈로시아닌(γ -TiOPc) 7중량부, 폴리비닐부틸알 수지(積水化學社製, "S-LEC BH-3") 3중량부, 에틸아세테이트 290중량부를 혼합하고, 샌드밀에서 분쇄하여 얻은 분산액을, 링코팅법으로 도포한 후 건조하여 두께 $0.4\mu\text{m}$ 의 전하발생층을 형성하였다.

<104> 이 전하발생층상에, 화학식 5로 표시되는 폴리에스테르 수지(ISONOVA社製, "ISARYL25S") 70중량부, 화학식 11로 표시되는 정공 수송 물질 30중량부를 클로로포름 300중량부에 용해시킨 용액을, 동일하게 도포후, 약 100°C 에서 1시간 정도 건조하여, 두께 $20\mu\text{m}$ 의 전하 수송 층을 형성하여, 적층형 전자사진 감광체를 얻었다.

<105> 상기 "OX-TRAN"의 투과계수 측정기를 이용하여 측정한 결과, 이 전하 수송 층의 산소 가스 투과율은 $0.89 \times 10^{-13} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 이었다.

<106> 비교예 2

<107> 화학식 5로 표시되는 폴리에스테르 수지 대신에, 폴리카보네이트 Z 수지(미쓰비스 가스화학사제, "IUPILON Z-200")를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 하여 두께 $20\mu\text{m}$ 의 전하 수송 층을 갖는 적층형 전자사진 감광체를 얻었다.

<108> 상기 "OX-TRAN"의 투과계수 측정기를 이용하여 측정한 결과, 이 전하 수송 층의 산소 가스 투과율은 $9.5 \times 10^{-12} \text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 이었다.

<109> 상기 실시예 1 ~ 2 및 비교예 1 ~ 2에서 얻어진 각 전자사진 감광체에 대한 특성 평가는 아래에서 설명한 방법에 따라 실시하였다.

<110> 용매 침지 실험

<111> 상기 각 감광체의 내액체현상제 특성을 평가하기 위하여, 지방족계 탄화수소를 주성분으로 하는 파라핀계 용매(Exxon Chemical사제, "Isopar L")를 채운 용기(용적 500ml)에 감광체를 침지하고, 실온(25°C) 환경에서 10일간 방치한 후, 감광체 표면 및 용매의 변화를 관찰하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

<112> [표 1]

시료명	산소 가스 투과계수 ($\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$)	감광층의 변화	용매의 변화
실시예 1	3.87×10^{-12}	변화없음	변화없음
비교예 1	1.3×10^{-11}	전면에 크랙발생,	갈색으로 칙색
실시예 2	0.89×10^{-13}	변화없음	변화없음
비교예 2	9.5×10^{-12}	전면에 크랙발생	황색으로 칙색

<114> 정전 특성 평가

<115> 위의 각 감광체의 전자 사진 특성을 드럼 감광체 평가장치(QEA사제, "PDT-2000")를 사용하여 측정하였다.

<116> 단층형 감광체의 경우에는, 코로나 전압 +7.5kV으로, 적층형 감광체의 경우에는 -7.5kV으로, 대전기와 감광체의 상대속도 100mm/sec의 조건에서 대전하고, 그 직후에 파장 780nm의 단색광을 노광에너지 0 ~ 10mJ/m²의 범위내에서 변화시키면서 조사하여, 노광후의 표면전위값을 기록하여, 에너지 대 표면전위 사이의 관계를 측정하였다. 여기서, 광을 조사하지 않은 경우의 표면전위를 V

V_0 (V)로 하고, 10mJ/m^2 노광후의 전위를 V_i (V)로 하였다. 또한, V_0 (V)가 $1/2$ 으로 감쇄하는 데 요한 에너지를 $E_{1/2}[\text{mJ/m}^2]$ 로 하였다. 각 감광체에 대한 용매 침지 실험 전후의 평가 결과를 표 2에 나타낸다.

<117> [표 2]

<118>

	V_0 (V)		V_i (V)		$E_{1/2}[\text{mJ/m}^2]$	
	침지전	침지후	침지전	침지후	침지전	침지후
실시예 1	652	664	34	38	1.56	1.59
비교예 1	670	681	41	157	1.55	3.45
실시예 2	-716	-720	-15	-18	1.26	1.31
비교예 2	-728	-765	-11	-94	1.22	2.69

<119> 표 1 및 2를 참조하면 명확한 바와 같이, 표면층의 산소 가스 투과율은 5.0×10^{-13} $\text{cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 보다도 큰 비교예 1 및 2의 감광체는 초기특성은 양호하지만, 액체현상제에 이용되는 용매에 대한 내구성이 불충분하고, 감광층으로부터의 전하 수송제의 명료한 용출이 관찰되고, 막도 침식의 영향에 의한 크랙이 발생하였다. 이 때문에 침지후의 정전특성이 크게 열화되었다. 한편, 본 발명에 의한 실시예 1 및 2의 감광체는 초기특성도 양호하고, 침지에 의한 침식도 받지 않기 때문에, 특성의 변화도 거의 관찰되지 않았다. 따라서, 이들 감광체를, 액체현상제가 직접 그 표면에 접촉하는 현상방식에 이용하여도, 감광체가 침식되지 않고, 또한 현상제의 오염도 생기지 않기 때문에 안정된 현상상태를 지속하는 것이 가능하다.

【발명의 효과】

<120> 상기한 바와 같이, 본 발명의 습식현상용 전자사진 감광체는 습식현상법에 사용되는 액체현상제에 대한 내구성이 우수하고, 양호한 화상특성을 실현할 수 있다. 따라서,

1020020061492

출력 일자: 2003/6/25

본 발명에 따른 전자사진 감광체를 이용하면 보다 실용적인 전자사진장치를 생산할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

도전성 지지체: 및

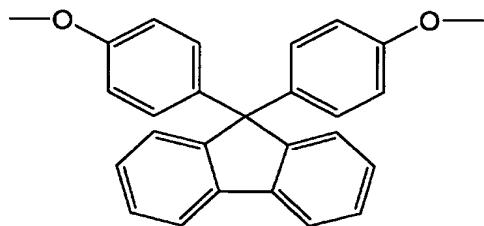
상기 도전성 지지체 상에 형성된 유기감광층을 포함하고,

상기 유기감광층의 표면층이 적어도, 고분자 화합물로 이루어진 결착수지와 저분자 화합물로 이루어진 전하 수송 물질을 함유하고, 상기 표면층의 산소 가스 투과계수가 $5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg}$ 이하인 습식현상용 전자사진 감광체.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 결착수지가 하기 화학식 1로 표시되는 비페닐플루오렌 단위를 주쇄중에 갖는 고분자 화합물로 이루어진 것을 특징으로 하는 습식현상용 전자사진 감광체:

[화학식 1]

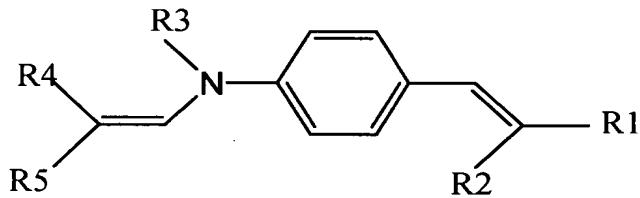


여기서, 상기 벤젠링상의 수소원자는 할로겐 원자, 탄소수 1 내지 20의 알킬기 및 탄소수 5 내지 8의 사이클로알킬기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환기로 치환될 수 있다.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 전하 수송 물질은 하기 화학식 2로 표시되는 정공 수송 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 습식현상용 전자사진 감광체:

[화학식 2]

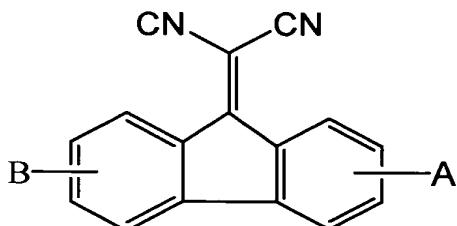


여기서, R1 내지 R5는 각각 독립하여, 수소원자, 탄소수 1 내지 30의 치환 혹은 미 치환된 알킬기, 탄소수 6 내지 30의 치환 혹은 미치환된 아릴기, 탄소수 1 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알콕시기, 탄소수 8 내지 30의 치환 혹은 미치환된 스티릴기 중의 어느 하나를 나타내고, 또한 상기 벤젠링상의 수소원자는 임의의 치환기로 치환되어 있을 수 있다.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 전하 수송 물질이 하기 화학식 3로 표시되는 전자 수송 물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 습식현상용 전자사진 감광체:

[화학식 3]



여기서, A 및 B는 각각 독립하여, 수소원자, 할로겐 원자, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알콕시카보닐기, 탄소수 2 내지 30의 치환 혹은 미치환된 알킬아미노카보닐기 중의 어느 하나를 나타내고, 또한 상기 벤젠링상의 수소원자는 할로겐 원자로 치환되어 있을 수 있다.

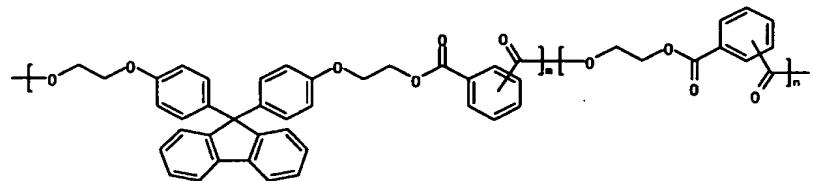
【청구항 5】

제1항에 있어서, 상기 표면층에서의 결착수지의 비율은 60중량% ~ 90중량%의 범위 내인 것을 특징으로 하는 습식현상용 전자사진 감광체.

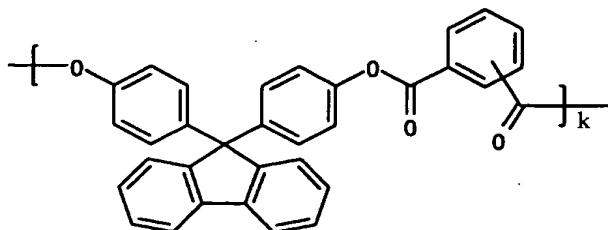
【청구항 6】

제2항에 있어서, 상기 고분자 화합물이 하기 화학식 4, 5, 6 또는 7로 표시되는 폴리에스테르 수지인 것을 특징으로 하는 습식현상용 전자사진 감광체:

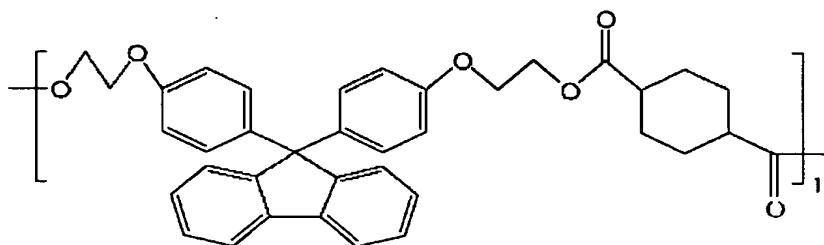
[화학식 4]



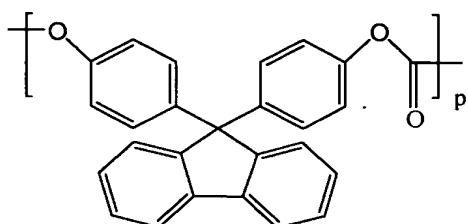
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 7]



단, 상기 화학식 3 내지 6에서, k , l , m , n 및 p 는 각각 독립적으로 10 내지 1000의 정수이다.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 도전성 지지체와 감광층의 사이에 감광층의 결착성을 향상시키거나 또는 상기 도전성 지지체로부터의 전하주입을 방지하기 위한 중간층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 습식현상용 전자사진 감광체.

【청구항 8】

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 전자사진 감광체를 구비한 전자사진장치.